Chimie (Atomistique)

(الذرة)
Atome → constituant de base de la matière
Élément → Un élément chimique désigne l'ensemble des atomes caractérisés par le même (عنصر) nom et le même symbole chimique.
Molécule → Une molécule est une structure de base de la matière / une entité électriquement (الجزيء) neutre comprenant plus d'un atome / L'atome s'associe avec d'autres atomes pour former des molécules comme : H_2, H_2O, H_2SO_4
Mole → La mole c'est le nombre d'atomes de carbone présent dans 12 g de ^{12}C

Ce nombre est le nombre d'Avogadro $N_A = 6,02214010 \times 10^{23}\ mol^{-1}$

N_A molécules = 1 mole de molécules — N_A Atomes = 1 mole d'atomes

* La quantité de matière (كمية المادة) est le nombre de moles contenues dans la substance.

Masse molaire atomique → C'est la masse d'une mole d'atomes d'un même élément
(الكتلة المولية الذرية) ex → O : $15,9994\,g.mol^{-1} \simeq 16\,g.mol^{-1}$

Masse molaire moléculaire → C'est la masse d'une mole de molécules
(الكتلة المولية الجزيئية) ex → H_2O : $M(H_2O) = 2M(H) + M(O) \simeq 18\,g.mol^{-1}$

Unité de masse atomique u.m.a → symbole (u). C'est l'unité de masse atomique u ou dalton est le $\frac{1}{12}$ ème de la masse d'un atome de $^{12}_{6}C$.

$1u = \frac{1}{12} m(1at\ ^{12}_{6}C)$ — $m(1at\ ^{12}_{6}C) = 12u$

1 mole d'atomes ^{12}C pèse 12 g — $N_A \times m(1at\ ^{12}C) = 12g$

N_A mole d'atomes ^{12}C pèsent 12 g — $N_A \times 12u = 12g \longrightarrow 1u = \frac{1}{N_A} g$

$1u = \frac{1}{6,022 \times 10^{23}} g$, $1u \simeq 1,66 \times 10^{-24} g \simeq 1,66 \times 10^{-27} Kg$

ions: Mg^{2+} : cation ; Se^{-2} : anion

* La masse molaire d'un atome exprimée en g = masse atomique exprimée en u.m.a

ex → H = 1 ⟶ $m(1at\ H) = 1u$ / $m(1mol\ d'at\ H) = 1g$

* L'atome est constitué d'un noyau lui même constitué de nucléons (Neutrons et protons) et d'un nuage électronique contenant des électrons.

* Le noyau d'un atome est chargé positivement et concentre en lui la quasi-totalité de la masse de l'atome puisque : $m_p = 1836\,m_e$ et $m_n = 1839\,m_e$

	Proton	Neutron	Electron
Mise en évidence par	Rutherford 1919	Chadwick	J.J. Thomson
Charge	$+e = 1,602.10^{-19} C$	Neutre	$-e = -1,602.10^{-19} C$
Masse	$1,6726 \times 10^{-27} Kg$ $1,00728\,u$	$1,6749 \times 10^{-27} Kg$ $1,00866\,u$	$9,1094 \times 10^{-31} Kg$

$m_e \ll m_n \simeq m_p$ — $m(noyau) \simeq m(atome)$ / $m(e) \simeq 0$

* Un nucléide est une espèce atomique symbolisée par $^{A}_{Z}X$

X → symbole chimique de l'élément
Z → Numéro atomique ou nombre de charge (العدد الذري أو الشحني)
A → Nombre de masse. C'est le nombre de nucléons (العدد الكتلي)

$A = Z + N$

Z = le nombre de protons = nombre d'électrons car l'atome est électriquement neutre

* Charge du noyau = $+Z.e$ — Charge total des électrons = $-Z.e$

* Les isotopes sont des atomes d'un même élément qui ont le même nombre de protons Z mais un nombre différent de neutrons.

ex → Les isotopes de l'hydrogène ($^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$, $^{3}_{1}H$)

Remarque : Les isotopes présentent des propriétés chimiques identiques.

* La masse atomique d'un élément qui présente des isotopes est une masse moyenne

$\bar{M} = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i}$ — x_i → abondance ou pourcentage de l'isotope de l'élément ; M_i → masse atomique de l'isotope (i) de l'élément

$\sum x_i = 100$

* cation → nbre(e) < nbre(p)
* anion → nbre(p) < nbre(e)

(Structure éléctronique des atomes poly-éléctroniques)



I) Modèles atomiques

1 - Modèle classique de Bohr (1913) :

L'éléctron se trouve sur des orbites circulaires définies par un nombre n.

2 - Modèle quantiques

* En mécanique quantique on parle de la probabilité de présence de l'électron en un certain point de l'espace et non plus de sa trajectoire (on ne parle plus ni de position, ni de vitesse de l'électron)
* On ne parle plus d'orbite mais d'orbitale
* L'orbitale atomique (OA) correspond à un volume autour du noyau dans lequel la probabilité de trouver l'électron est grande (plus de 95%)

2.1 Les nombres quantiques :

L'état d'un électron dans un atome est défini par 4 nombres quantiques (déterminés grâce à l'équation de Schrödinger)

① Nombre quantique principal "n" : il définit la couche quantique ainsi que l'énergie de l'électron $n = 1, 2, 3, 4 ---$

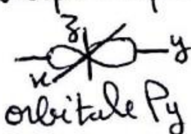
$n=1$ ⟶ Couche K
$n=2$ ⟶ Couche L
$n=3$ ⟶ Couche M
$n=4$ ⟶ Couche N

② Nombre quantique secondaire ou azimutal "ℓ" : il définit la sous couche électronique et détermine la géometrie des orbitales atomiques. $0 \leq \ell \leq (n-1)$

$\ell=0$ ⟶ orbitale ou sous couche de type s ○
$\ell=1$ ⟶ " " " " " " p ∞
$\ell=2$ ⟶ " " " " " " d
$\ell=3$ ⟶ " " " " " " f

ex : $n=3, \ell=0$ ⟶ sous couche 3s
$n=2, \ell=1$ ⟶ sous couche 2p
$n=4, \ell=2$ ⟶ sous couche 4d

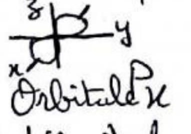
③ Nombre quantique magnétique "m" : il définit l'orientation des orbitales dans l'espace



orbitale P_y



Orbitale P_z



Orbitale P_x

* $-\ell \leq m \leq +\ell$
* Il y a donc $(2\ell+1)$ valeurs possibles

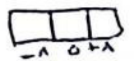
④ Nombre quantique de spin "s" ; il définit le sens de rotation de l'électron sur lui-même selon les 2 sens possibles ; $s=+1/2$ (↑) ou $s=-1/2$ (↓)

Remarques :
* Une orbitale atomique est définie par les 3 nombres quantiques n, ℓ et m
* On associe une fonction mathématique Ψ à chaque orbitale. Ψ est donc définie par les 3 nombres quantiques n, ℓ et m ; $\Psi_{n,\ell,m}$

ex : l'orbitale 2s est représentée par $\Psi_{2,0,0}$ / $3P_x$: $\Psi_{3,1,-1}$ $\quad \ell=1 \begin{cases} m=-1 & x \\ m=0 & y \\ m=1 & z \end{cases}$

* On représente les orbitales à l'aide des cases quantiques ;

ex : • $\ell=0 \rightarrow m=0 \rightarrow$ 1 OA de type s ⟶ 1 case quantique □ (m=0)
• $\ell=1 \rightarrow m=-1,0,+1 \rightarrow$ 3 OA de type p de même énergie ⟶ 3 cases quantiques



• $\ell=2 \rightarrow m=-2,-1,0,+1,+2 \rightarrow$ 5 OA de type d de même énergie ⟶ 5 case quantiques



* L'électron est défini par la combinaison (n, ℓ, m, s)

ex : (1) [|↑| | |] 4d ⟶ $n=4, \ell=2, m=-1, s=+1/2$
[| |↑] 3p ⟶ $n=3, \ell=1, m=1, s=+1/2$

(2) • $n=1, \ell=0, m=1, s=+1/2$ ⟶ impossible
• $n=2, \ell=0, m=-1, s=+3/2$ ⟶ impossible
• $n=1, \ell=1, m=-2, s=+1/2$ ⟶ impossible
• $n=3, \ell=2, m=-2, s=-1/2$ ⟶ possible

II| Règles de remplissage

1- <u>Configuration ou structure électronique d'un atome</u> : C'est la répartition des Z ē de l'atome dans son état fondamental sur les orbitales atomiques.

2- <u>Règles de remplissage</u> : a- <u>Principe d'exclusion de Pauli</u> :

* Dans un atome, 2 électrons ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques.
* Une case quantique ne peut contenir au maximum 2 électrons. [↑↓] orbitale saturée avec $2e^-$. Ils forment un doublet. Les 2 ē sont dits antiparallèles ou appariés.
* 1 ē seul dans une case quantique est dit célibataire. [↑]
* Une orbitale vide constitue une lacune électronique. [ ]

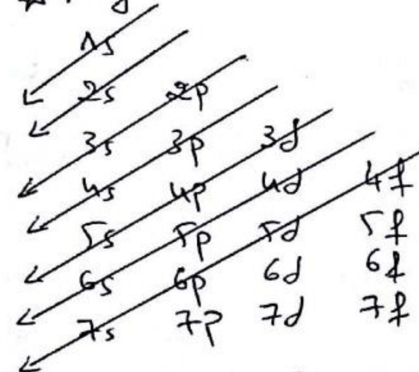
b- <u>Principe de stabilité</u> : Le remplissage se fait par ordre d'énergie croissante des orbitales atomiques.

* Le classement des orbitales atomiques se fait par ordre de $(n+l)$ croissant.
* Dans le cas où 2 orbitales atomiques ont le même $(n+l)$ celle qui aura la plus petite valeur de n sera occupée en premier.

Exemples : Comparaison

- E_{1s} et E_{2s} — $1s : n+l = 1+0 = 1$; $2s : n+l = 2+0 = 2$ ⟶ $E_{1s} < E_{2s}$
- E_{3d} et E_{4s} — $3d : n+l = 3+2 = 5$; $4s : n+l = 4+0 = 4$ ⟶ $E_{4s} < E_{3d}$
- E_{3d} et E_{4p} — $3d : n+l = 3+2 = 5$; $4p : n+l = 4+1 = 5$ ⟶ $E_{3d} < E_{4p}$ $(3<4)$

★ Règle de Klechkowski :



ex : Configuration électronique du $_{15}P$ et du $_{26}Fe$

$_{15}P$: $1s^2\,2s^2\,2p^6$ / $3s^2\,3p^3$ 5 ē de valence (e⁻ de cœur : $1s^2\,2s^2\,2p^6$)

$_{26}Fe$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$ / $4s^2\,3d^6$ 8 ē de valence

Remarque ⟶ On appelle ē de valence les électrons de la couche externe ainsi que les électrons de la sous couche d en cours de remplissage.

★ Exceptions à la règle de Klechkowski :

- Groupe du Chrome

~~$_{24}Cr$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$ / $4s^2\,3d^4$~~ [↑↓] (4s) [↑|↑|↑|↑|] (3d)

$_{24}Cr$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^1\,3d^5$

$_{24}Cr$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^5\,4s^1$

$_{24}Cr$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^5\,4s^1$

$ns^2(n-1)d^4 \longrightarrow ns^1(n-1)d^5$

- Groupe du Cuivre

~~$_{29}Cu$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$ / $4s^2\,3d^9$~~ [↑↓] (4s) [↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑]

$_{29}Cu$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^1\,3d^{10}$

$_{29}Cu$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^1$

$_{29}Cu$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^1$

$ns^2(n-1)d^9 \longrightarrow ns^1(n-1)d^{10}$

★ Configuration électronique des ions :

<u>Anion</u> : pas de problème $_{17}Cl^-$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6$

<u>Cations</u> : Attention $_{26}Fe^{2+}$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^4$

$_{26}Fe^{2+}$: " " " " " $4s^1\,3d^5$ Fausse !!

<u>Cation</u> : la bonne méthode $_{26}Fe$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^6$.

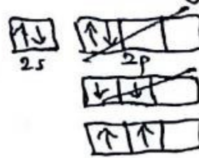
$_{26}Fe^{2+}$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^0\,3d^6$ Bonne config !!

$_{26}Fe^{2+}$: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^6\,4s^0$ (on peut ne pas écrire du tout $4s^0$)

c- <u>Règle de Hund</u> : Lorsque des électrons se placent dans une sous couche multiple (p, d ou f), ils occupent le maximum d'orbitales de même énergie avec des électrons de spin maximal.

exemple ⟶ $_6C$: $1s^2$/$2s^2\,2p^2$ [↑↓] (2s) ~~[↑↓| |]~~ (2p)

~~[↓|↓|]~~



[↑|↑|] correcte

Lors du remplissage électronique des cases quantiques d'une sous-couche donnée, le total du spin obtenu doit être maximal.

(Classification périodique)

1- <u>Principe de la classification du tableau</u>: La classification moderne est basée sur le classement des éléments par numéro atomique Z croissant.

* Le tableau périodique est constitué de 7 lignes appelées «périodes» et 18 colonnes appelés groupes ou familles.

a- <u>Période</u> → La période d'un élément correspond au numéro de sa couche la plus externe

ex: $_{15}P$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 / \underline{3}s^2\ \underline{3}p^3$ donc le phosphore appartient à la 3ème période car «n» le plus élevé est 3.

b- <u>Groupe ou colonne</u> → • Ancienne classification: Représentation des groupes par des chiffres romains I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII

* Le numéro en chiffre romain correspond au nombre d'e^- de valence mais sans dépasser le chiffre

ex: $_8O$, $1s^2 / 2s^{2}\ 2p^{4}$ 6e^- de valence, Groupe VI

Les groupes comportent chacuns 2 sous groupes A et B

Sous groupe A: Les e^- de valence sont de type s ou p / si la configuration se termine par «s» ou «p»

ex: $_8O$, $1s^2 / 2s^2\ 2p^4$ Groupe VI_A

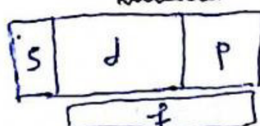
Sous groupe B: Les e^- de type d interviennent dans la couche externe / si la configuration se termine par «d» (insaturée)

ex: $_{21}Sc$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 / 4s^2\ 3d^1$ Groupe III_B

• Nouvelle classification: Représentation des groupes par des chiffres arabes 1, 2, 3 ---, 18

Remarque → les éléments appartenant à 1 même groupe ont généralement des propriétés chimiques voisines

c- <u>Blocs</u> → Le bloc s est composé de 2 colonnes (1 → 2) ns
Le bloc p est composé de 6 colonnes (13 → 18) np
Le bloc d est composé de 10 colonnes (3 → 12) (n−1)d
Le bloc f est composé de 14 colonnes



Remarque → $_2He: 1s^2$. $_2He$ est placé dans la colonne 18 en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des gaz rares.

Bloc f: * Les éléments de n=6 (à partir de La) sont appelés "Lanthanides" (terres rares)
* Les éléments de n=7 (à partir de Ac) sont appelés "Actinides"

2- <u>Construction du tableau</u>:

I_A	II_A	III_B	---	$VIII_B$			I_B	II_B	III_A	---	$VIII_A$ ou O

X: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 / 4s^2\ 3d^6$ 8 e^- de valence $VIII_B$ (1ère colonne)
Y: ——— $/ 4s^2\ 3d^7$ 9 e^- de valence $VIII_B$ (2ème colonne)
Z: ——— $/ 4s^2\ 3d^8$ 10 e^- de valence $VIII_B$ (3ème colonne)

3- <u>Configuration électronique utilisant les gaz rares</u>:

X: [GRP] ns (n−2)f (n−1)d np
← Gaz rare précédent

ex: $_{31}Ga$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 / 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$

$_{31}Ga$: $[_{18}Ar]\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$ P=4 G: III_A

$_{48}Cd$: $[_{36}Kr]\ 5s^2\ 4d^{10}$ P=5 G: II_B

P=1 $_2He$
P=2 $_{10}Ne$
P=3 $_{18}Ar$
P=4 $_{36}Kr$
P=5 $_{54}Xe$
P=6 $_{86}Rn$

4- Les ions les plus stables :

Élément	Configuration électronique	Ion le + stable
$_9F$	$_9F : 1s^2 2s^2 2p^5$	F^-
$_{12}Mg$	$_{12}Mg : [_{10}Ne] \ 3s^2$	Mg^{2+}
$_{30}Zn$	$_{30}Zn : [_{18}Ar] \ 4s^2 \ 3d^{10}$	Zn^{2+}
$_{26}Fe$	$_{26}Fe : [_{18}Ar] \ 4s^2 \ 3d^6$	Fe^{3+}

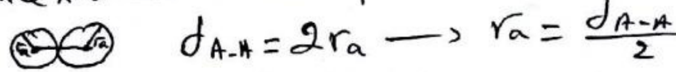
but → acquérir une configuration externe saturée plus stable, similaire à celle du gaz rare le plus proche.

5- Principales familles du tableau périodique :

Famille	Groupe	Configuration électronique externe
Les alcalins	I_A (sauf H)	ns^1
Les alcalino_terreux	II_A	ns^2
Les halogènes	VII_A	$ns^2 np^5$
Les gaz rares	$VIII_A$ ou 0	$ns^2 np^6$
Les métaux de transition	III_B à II_B	

6- Périodicité des propriétés des éléments :

* Rayon atomique r_a : Le rayon atomique d'un atome est égal à la moitié de la distance qui sépare les 2 noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par une liaison de covalence simple.



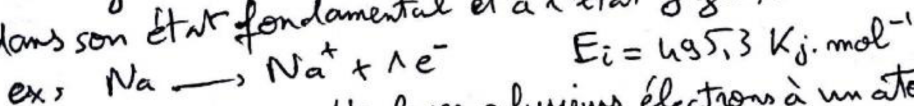
$d_{A-A} = 2r_a \longrightarrow r_a = \frac{d_{A-A}}{2}$

- Sur une période quand Z augmente → r_a diminue
- Sur un groupe quand Z augmente → r_a augmente

* Rayon ionique r_i : D'une manière générale : $r_i(\text{cation}) < r_a$; $r_i(\text{anion}) > r_a$ — a → atome correspondant

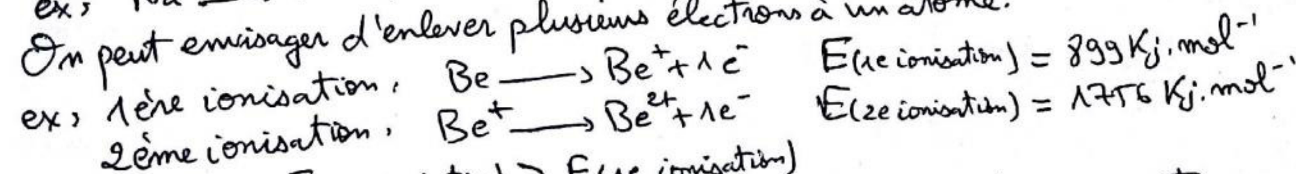
ex : $r_{covalence}$ (pm) : Li : 124 ; F : 64 — $r_{ionique}$ (pm) : Li^+ : 60 ; F^- : 136 — $pm = 10^{-12}$ m

* Energie d'ionisation E_i : C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome dans son état fondamental et à l'état gazeux.



ex : $Na \longrightarrow Na^+ + 1e^-$ $\quad E_i = 495,3 \ Kj.mol^{-1}$

On peut envisager d'enlever plusieurs électrons à un atome.



ex : 1ère ionisation : $Be \longrightarrow Be^+ + 1e^-$ $\quad E(1e \text{ ionisation}) = 899 \ Kj.mol^{-1}$

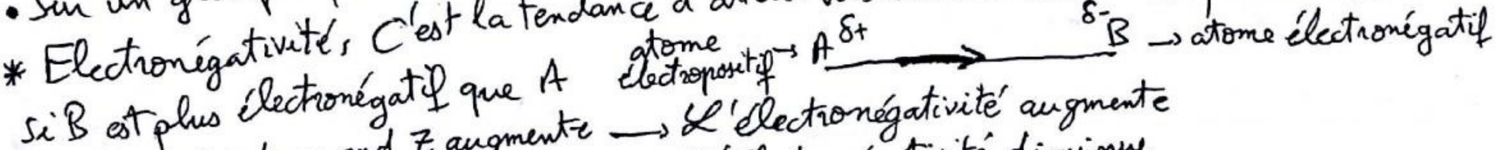
2ème ionisation : $Be^+ \longrightarrow Be^{2+} + 1e^-$ $\quad E(2e \text{ ionisation}) = 1756 \ Kj.mol^{-1}$

Remarque 1 → E(2e ionisation) > E(1e ionisation)

Remarque 2 → L'énergie d'ionisation évolue en sens inverse du rayon atomique

- Sur une période quand Z augmente → E_i augmente
- Sur un groupe quand Z augmente → E_i diminue

* Electronégativité : C'est la tendance à attirer vers lui des électrons en présence d'un autre atome.



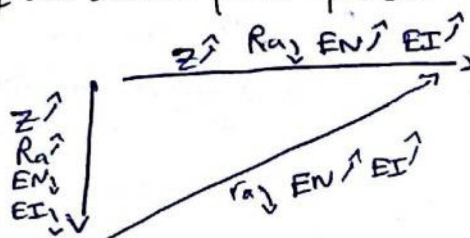
atome électropositif → $A^{\delta+}$ ⟶ $^{\delta-}B$ → atome électronégatif

si B est plus électronégatif que A

- Sur une période quand Z augmente → L'électronégativité augmente
- Sur un groupe quand Z augmente → L'électronégativité diminue

Remarque → Le fluor F est l'atome le plus électronégatif du tableau périodique suivi de l'oxygène O, du chlore Cl, de l'azote N, du Brome Br.

R ! L'électronégativité n'est pas attribuée aux atomes gaz rares (exception du Xenon), car ils sont saturés.

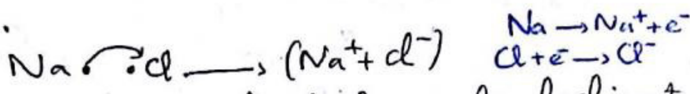


(Liaisons chimiques)

Introduction : • 2 atomes ou plus établissent des liaisons entre eux pour former des molécules plus stables.
• Selon la différence d'électronégativité Δ(en) des 2 atomes, 3 types de liaisons peuvent se former :

1- Liaison ionique → Δ(en) > 1,7

ex : en(Cl) = 3,1 ; en(Na) = 0,9

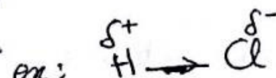


Na · Cl → ($Na^+ + Cl^-$)

Les liaisons ioniques se forment entre un métal comme les alcalins ou les alcalino-terreux et un non métal comme les halogènes ou encore l'oxygène (O).

2- Liaison covalente → Δ(en) < 1,7

* Δ(en) ≃ 0 → Liaison covalente pure ex : C—C
* 0 < Δ(en) < 1,7 → Liaison covalente à caractère ionique (semi-polaire) ex :



• Moment dipolaire :

a- Moment dipolaire d'une liaison → soient 2 atomes A et B tels que en(B) > en(A),

Apparition d'un moment dipolaire réel $\vec{\mu}_{réel}$ $A^{\delta+} \xrightarrow{d} B^{\delta-}$ ($\vec{\mu}_{réel}$) $\delta < e$

$\|\vec{\mu}\| = |charge| \times distance \iff \|\vec{\mu}\| = |\delta| \times d$

sachant que μ est exprimé en Debye (D) ou C.m / $1D = 3,3 \times 10^{-30}$ C.m

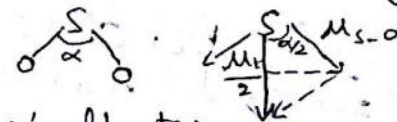
b- Caractère ionique d'une liaison → $CI = \frac{\mu_{réel}}{\mu_{théorique}} \cdot 100$ $\delta = \frac{\mu_{liaison}}{d}$

$\mu_{théorique}$: si la liaison est totalement ionique → $\delta = e$

$\mu_{théorique} = e.d$ $CI = \frac{\mu_{réel}}{ed} \cdot 100 = \frac{\delta d}{ed} \cdot 100 \rightarrow CI = \frac{\delta}{e} \cdot 100$

c- Moment dipolaire d'une molécule → Les moments dipolaires des liaisons s'ajoute vectoriellement dans une molécule

ex : Considérons la molécule SO_2 qui est angulaire



t → total

Le moment dipolaire global de la molécule est la résultante :

$\cos(\alpha/2) = \frac{\mu_t/2}{\mu_{S-O}} = \frac{\mu_{SO_2}}{2\mu_{S-O}}$ donc $\mu_{SO_2} = 2\mu_{S-O} \cdot \cos(\alpha/2)$ / $\mu_t \neq 0$: molécule polaire

* Remarque → la présence de liaisons polarisées dans la molécule n'implique pas systématiquement que la molécule est polaire. ex : $^{-\delta}X \text{—} \overset{2\delta^+}{A} \text{—} X^{-\delta}$ ($\vec{\mu}_{AX}$ ← → $\vec{\mu}_{AX}$) donc $\mu_t = 0$ ce qui veut dire que la molécule est apolaire.

* Liaison covalente simple → chaque atome apporte un électron célibataire.

ex : H — H liaison simple de type σ

* Liaisons covalentes multiples :

* Liaison double (la liaison de type π est plus faible que la liaison du type σ)

ex₁ : O   O =(π, σ) O

ex₂ : N_2 N ≡(π, π, σ) N triple liaison (1 liaison σ - 2 liaisons π)

* Liaison dative → Le doublet mis en commun entre les 2 atomes est apporté par un seul atome B à un atome A ayant une orbitale vide. A[ ] ← |B → $^-A — B^+$ (Lacune électronique)

Le classement du caractère ionique et du moment dipolaire se fait à la base de ΔEn. Plus cet écart est grand, plus le sont le caractère ionique et le moment dipolaire.

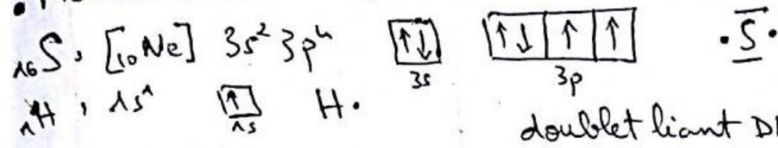
3- Règle de l'octet : Chaque atome engagé dans une liaison cherche à acquérir la configuration électronique du gaz rare qui le suit. GR —> configuration e^- stable —> 8e^- sur la couche externe (sauf pour He : 2 e^-)

4- Représentation de Lewis : * On représente les atomes d'une molécule par leurs électrons de valence
* Les électrons célibataires sont notés par des points et les paires d'électrons par des traits.
* Une structure de Lewis est d'autant plus probable qu'elle respecte la règle de l'octet.

- Représentation de Lewis de quelques molécules :

(pour reconnaître l'atome central on regarde celui qui ne se répète pas, c'est généralement le - électronégatif.
★ H n'est jamais atome central.)

• Molécule H_2S (S —> atome central)



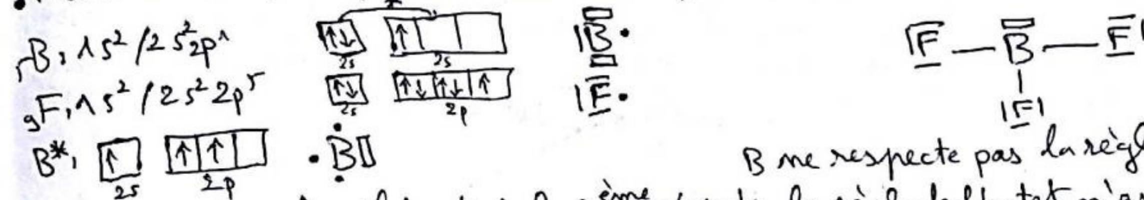
doublet non liant DNL

doublet liant DL

H — S̄ — H

règle de l'octet respectée par S

• Molécule BF_3 (B —> atome central)

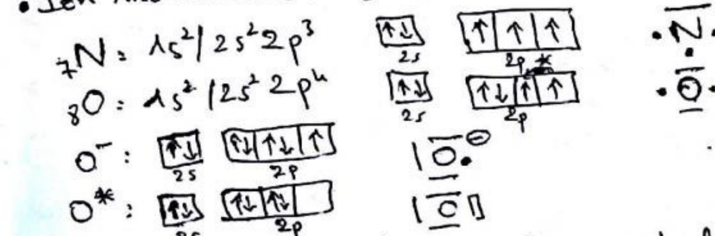


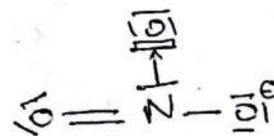
B ne respecte pas la règle de l'octet (exception)

Remarque —> Pour les éléments de la 2ème période la règle de l'octet n'est pas toujours respectée.
ex : B dans BF_3

• Ion moléculaire NO_3^- (N —> atome central)

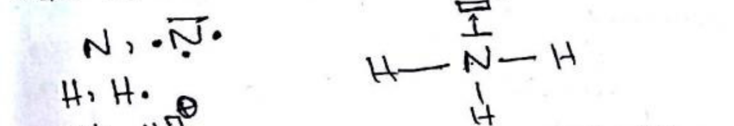
★ Quand il y a des e^- à gagner c'est l'atome le (+) électronégatif qui va les prendre.





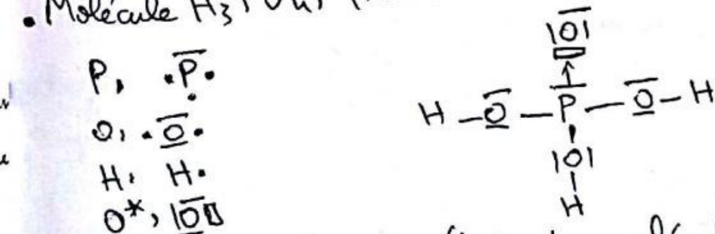
• Ion moléculaire NH_4^+ (N —> atome central)

★ Quand il y a des e^- à perdre c'est l'atome le (-) électronégatif qui va les perdre.



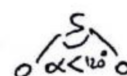
• Molécule H_3PO_4 (P —> atome central)

★ Quand il y a une molécule constitué d'atomes H et O, on doit d'abord lier le O avec le H, ensuite les lier avec l'atome central.



5- Révision de la géométrie des molécules : • Règle de Gillespie :
* Théorie VSEPR : Théorie de la répulsion des paires électroniques de valence
* Enoncé de la règle —> Les doublets d'e^- se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales.
* La molécule est symbolisée par AX_mE_n . sachant que :
A —> atome central
X —> atome lié à A par une liaison σ
m —> nombre d'atomes X liés à A
E —> doublet libre autour de A / DNL porté par A
n —> nombre de doublets libres autour de A

* Quelques exemples :
• Molécule BeH_2 —> H — Be — H , type AX_2E_0 ou AX_2 , Géométrie : linéaire
• Molécule SO_2 —> S = O , type AX_2E_1 , Géométrie : angulaire



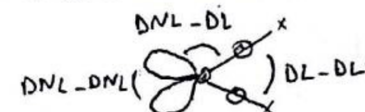
• Molécule H_2O ⟶ $H-\bar{O}-H$ type AX_2E_2 Géométrie angulaire H ⟨O⟩ H $\alpha < 109{,}5°$

	Molécule	Diagramme de Lewis	Type AX_mE_n	Géométrie molécule AX_m	Arrangement spatial AX_mE_n	Hybridation
2 atomes autour de A	BeH_2	H — Be — H	AX_2	linéaire	Linéaire	sp
	SO_2	⟨O⟩ ⟵ ⟨S⟩ = O	AX_2E_1	Angulaire ou coudée ($\alpha < 120°$)	Triangulaire plane	sp^2
	H_2O	H — O — H	AX_2E_2	Angulaire ($\alpha < 109{,}5°$)	tétraèdre	sp^3
3 atomes autour de A	BF_3	F — B(F) — F	AX_3	Triangulaire plane	Triangulaire plane	sp^2
	NH_3	H — N(H) — H	AX_3E_1	pyramide à base triangulaire	tétraèdre	sp^3
4 atomes autour de A	CH_4	H — C(H)(H) — H	AX_4	Tétraédrique	tétraèdre	sp^3

* Les molécules qui ont des doublets liants ⟶ Géométrie moléculaire AX_m ≠ Arrangement spatial AX_mE_n (ex)
* Les molécules qui n'ont pas de DL ⟶ Géométrie moléculaire AX_m = Arrangement spatial AX_mE_n (ex)

*** Facteurs influençant l'angle de valence :**

- Influence de la nature du doublet ⟶

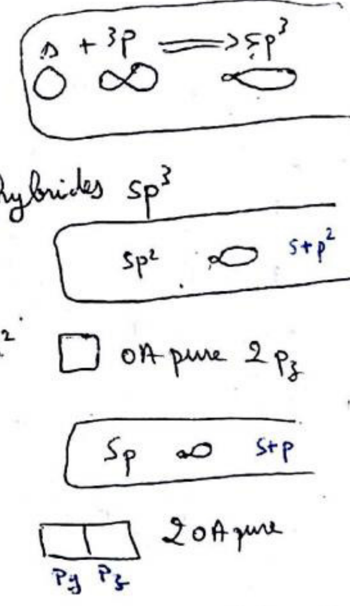


H_2O	NH_3	CH_4
105°	107,3°	109,5°

DNL − DNL > DNL − DL > DL − DL

* Plus il y a de doublets liants (DL), plus l'angle de valence va rétrécir.

6 - Théorie de l'hybridation : La théorie de l'hybridation permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules.



① Hybridation sp^3, sp^2, sp :

• Hybridation sp^3 (tétragonale) ⟶ exemple : la molécule CH_4 — $\alpha \simeq 109°$ $m+n=4$ — Arrangement ⟶ tétraédrique

$_6C$: $1s^2/2s^2\,2p^2$ [↑↓] [↑|↑|] (2s, 2p)

C^* : [↑] [↑|↑|↑] (2s, 2p) ⟶ hybridation ⟶ [↑|↑|↑|↑] 4 orbitales atomiques hybrides sp^3

• Hybridation sp^2 (trigonale) ⟶ exemple : la molécule BF_3 — $\alpha \simeq 120°$ $m+n=3$ — Arrangement ⟶ angulaire

$_5B$: $1s^2/2s^2\,2p^1$ [↑↓] [↑| |] (2s)

B^* : [↑] [↑|↑|] (2s) ⟶ hybridation ⟶ [↑|↑|↑] 3 orbitales atomiques de type sp^2 [ ] OA pure $2p_z$

• Hybridation sp (linéaire) ⟶ exemple : la molécule BeH_2 — $\alpha = 180°$ $m+n=2$ — Arrangement ⟶ linéaire

$_4Be$: $1s^2/2s^2$ [↑↓] [| |] (2s, 2p)

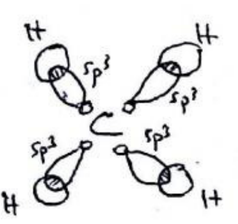
Be^* : [↑] [↑| |] (2s, 2p) ⟶ Hybridation ⟶ [↑|↑] 2 OA hybrides de type sp [|] 2 OA pure (p_y, p_z)

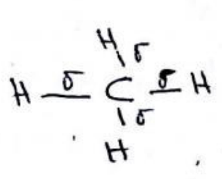
② Prévision de l'hybridation de l'atome central à partir de m+n :

m+n = 2 ⟶ hybridation sp
m+n = 3 ⟶ " sp^2
m+n = 4 ⟶ " sp^3

③ Les liaisons σ et π :

• Molécule CH_4 :

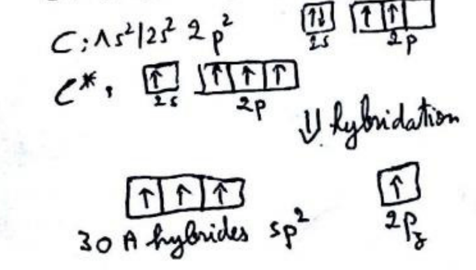


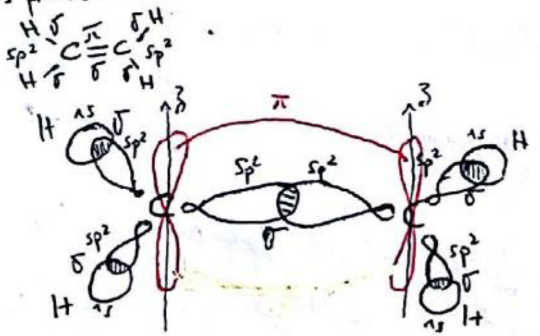


Les 4 orbitales moléculaires ou liaisons σ sont formées par recouvrement axiale entre une OA hybride sp^3 du C et une OA 1s pur de H.

• Molécule C_2H_4 :

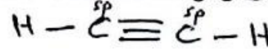
H σ C =π/σ C σ H (sp², sp²)

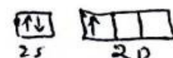


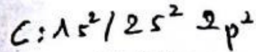


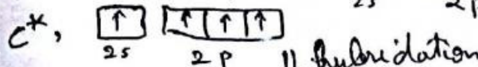
- 1 liaison σ, recouvrement axial entre une OA hybride sp^2 du C_1 et une OA hybride sp^2 du C_2
- 4 liaisons σ, recouvrement axial entre une OA hybride sp^2 du C et une OA 1s pure de H
- 1 liaison π, recouvrement latéral de 2 OA pures P_z de C_1 et C_2

- Molécule C_2H_2 : H — C ≡ C — H

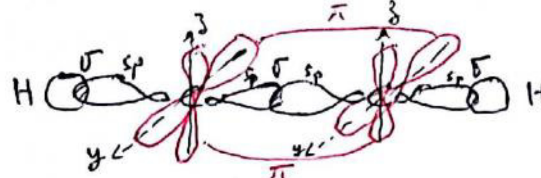


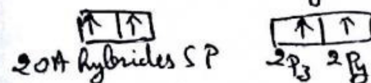
C : $1s^2 / 2s^2\ 2p^2$ 





⇓ hybridation

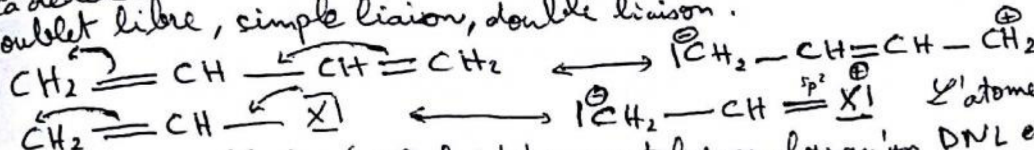




2 OA hybrides SP $2p_z$ $2p_y$

- 1 liaison σ, recouvrement axial entre une OA hybride sp du C_1 et une OA hybride sp du C_2.
- 2 liaisons σ, recouvrement axial entre une OA hybride sp du C et une OA 1s pure de H.
- 2 liaisons π, recouvrement latéral de 2 OA pures p_z de C_1 et C_2 et 2 OA pures p_y de C_1 et C_2

④ Effet de la délocalisation sur l'hybridation :
La délocalisation résulte de l'alternance de simples et de doubles liaisons ou de l'alternance de doublet libre, simple liaison, double liaison.



L'atome X est hybridé sp^2 car son doublet est délocalisé

Remarque —> • Le degré d'hybridation peut baisser, lorsqu'un DNL est délocalisé

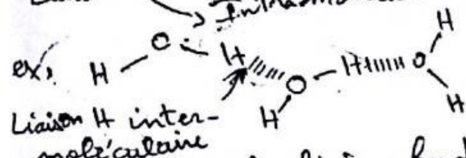
⑤ Co-planéité : H $\overset{sp^3}{—}$C— C — C = C — C ≡ N   Tous les atomes se trouvent dans le même plan sauf les 2 H du groupement CH_3.

I) - Interactions faibles :
① Liaison hydrogène —> Elle s'établit entre un atome H lié à un atome électronégatif A et un atome B de petit rayon très électronégatif (F, O, N)

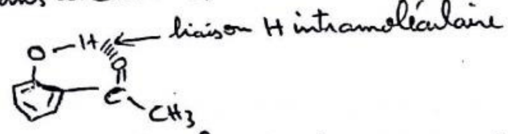
$\overset{\delta^-}{A}$ — $\overset{\delta^+}{H}$ ··· $\overset{\delta^-}{B}$

Liaison —> Intermoléculaire : s'établit entre 2 molécules différentes
—> Intramoléculaire : s'établit dans une même molécule

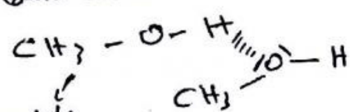
ex :



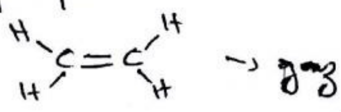
Liaison H intermoléculaire



• Influence de la liaison hydrogène sur les propriétés physico-chimiques : la présence de liaisons H intermoléculaires dans la molécule CH_3OH explique que celle-ci soit à l'état liquide et non pas gazeux



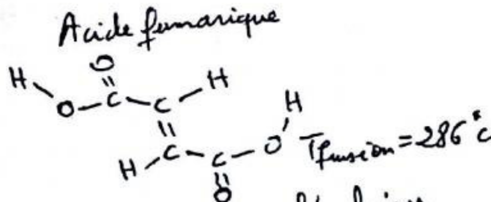
liquide



—> gaz

• Augmentation de la T° d'ébullition : La présence de liaisons H intermoléculaires augmentent la température d'ébullition. (ex : H_2S Teb = -61°C H_2O Teb = 100°C)

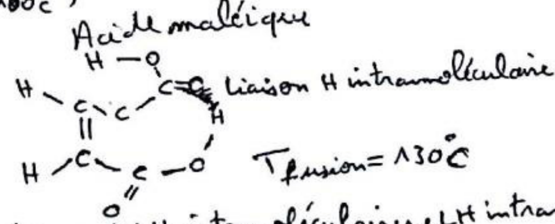
Acide fumarique



Tfusion = 286°C

Présence de L.H intermoléculaires

Acide maléique

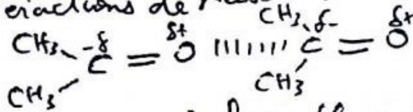


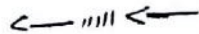
Tfusion = 130°C

Présence de LH intermoléculaires + LH intramoléculaires

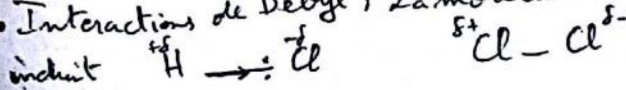
Moins de LH intermoléculaires possibles dans l'acide maléique en raison de la présence de LH intramoléculaires donc Tfusion plus basse.

② Interactions de Van der Walls : E ~ 0 à 20 KJ.mol⁻¹ Interactions de type dipôle-dipôle.
• Interactions de Keesom :





• Interactions de Debye : La molécule Cl—Cl sera déformée par HCl → apparition d'un moment dipolaire induit



$^{\delta+}Cl — Cl^{\delta-}$

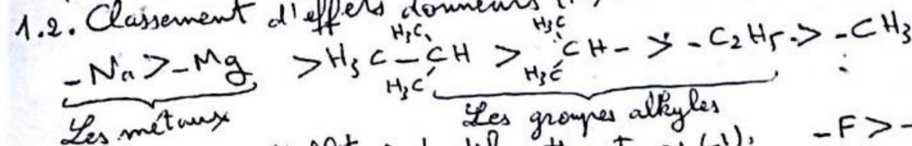
Les effets électroniques :

Introduction : • Les effets électroniques consistent en le déplacement d'électrons sur le squelette moléculaire et qui sont responsables des propriétés réactionnelles des molécules.
Il existe 2 types d'effets électroniques :
• Les effets inductifs : qui concernent les e^- des liaisons σ. Ils sont dus à la polarisation d'une liaison générée par une différence d'électronégativité entre les 2 atomes liés. $^{\delta+}H \rightarrow Cl^{\delta-}$
• Les effets mésomères : qui concernent les e^- des liaisons π et σ (doublets libres). Ils sont dus à la délocalisation des électrons. $>C=\overline{O}$ ⟶ $>C^{\oplus}-\overline{O}|^{\ominus}$

1) Effets inductifs :

• Groupements à effet inductif donneur (+I), concerne les atomes ou groupe d'atomes électropositifs ((en) + faible que l'atome hydrogène) ainsi que les groupements alkyls.
ex : $\leftarrow CH_3$, $\leftarrow CH_2-CH_3$
• Groupements à effet inductif attracteur (-I) : concerne les atomes ou groupes d'atomes électronégatifs comme N, O, X (halogène). ex : $\rightarrow \overline{Cl}|$, $\rightarrow \overline{O}-R$
Remarque → L'effet inductif peut se transmettre le long de 3 liaisons σ en diminuant d'intensité. $^{+\delta}C \rightarrow C \twoheadrightarrow C \rightarrow X^{\delta-}$
De plus il est additif. Il est totalement transmis par une liaison π.

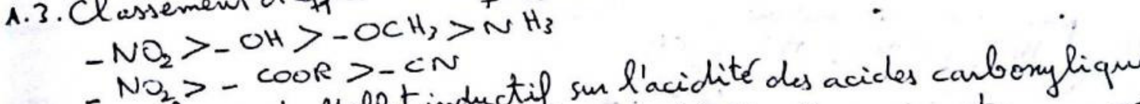
1.2. Classement d'effets donneurs (+I) :



1.3. Classement d'effets inductifs attracteurs (-I) :

-F > -Cl > -Br > -I
$-NO_2$ > -OH > $-OCH_3$ > NH_3
$-NO_2$ > -COOR > -CN

1.4. Influence de l'effet inductif sur l'acidité des acides carboxyliques :

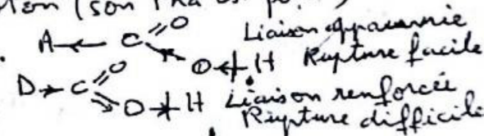


• Un acide est une espèce chimique capable de céder son proton
• Un acide est d'autant plus fort qu'il libère facilement son proton (son pKa est petit)
• La présence d'un groupement attracteur va augmenter l'acidité. A ← C(=O)-O-H Liaison appauvrie, Rupture facile
• La présence d'un groupement donneur va diminuer l'acidité. D → C(=O)-O-H Liaison renforcée, Rupture difficile
• La présence d'un groupement inductif sur la basicité :

Critères de classement de l'acidité
→ L'électronégativité
→ La position et le nbre de grp attracteurs

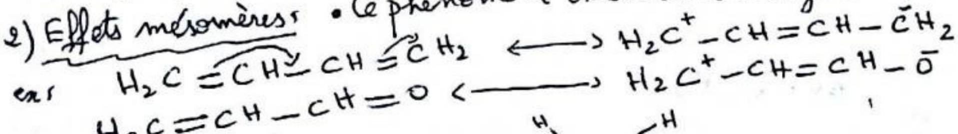
1.5. Influence de l'effet inductif sur la basicité :

• Une base est une espèce chimique capable de capter un proton.
• Les espèces possédant un doublet libre ont donc un caractère basique comme l'azote dans les amines.
• Un groupement donneur augmente la basicité. D → N̄ ← D
• Un groupement attracteur diminue la basicité. A ← N̄ → A

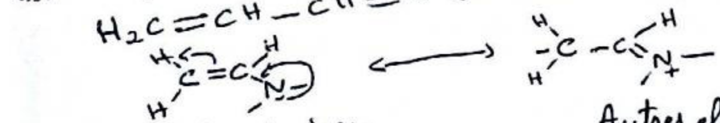


2) Effets mésomères :

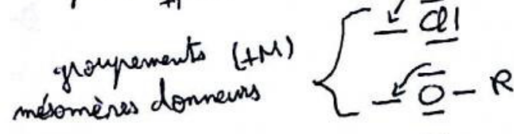
• Ce phénomène existe dans des systèmes dits conjugués π.σ.π ; π.σ.P ; +.σ.π ; -.σ.π
ex : $H_2C=CH-CH=CH_2$ ⟷ $H_2C^+-CH=CH-\bar{C}H_2$
$H_2C=CH-CH=O$ ⟷ $H_2C^+-CH=CH-\bar{O}$



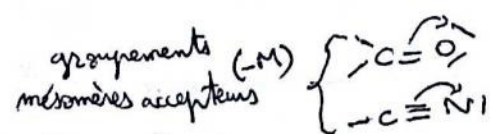
exemples d'effets mésomères :



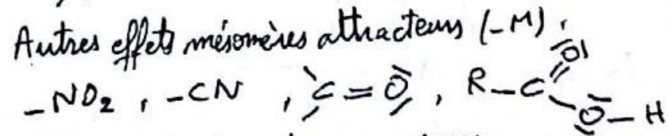
groupements (+M) mésomères donneurs { $-\overline{Cl}|$; $-\overline{O}-R$ }



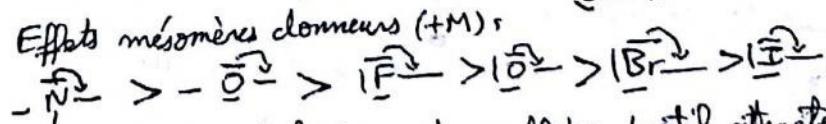
groupements (-M) mésomères accepteurs { $>C=\overline{O}$; $-C\equiv N|$ }



Autres effets mésomères attracteurs (-M) :
$-NO_2$, $-CN$, $>C=\overline{O}$, R-C(=O)-Ō-H

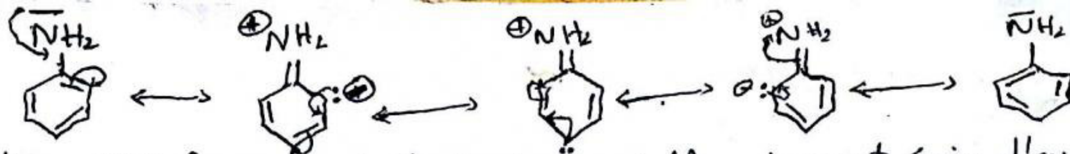


Effets mésomères donneurs (+M) :
$-\overline{N}-$ > $-\overline{O}-$ > $|\overline{F}-$ > $|\overline{O}-$ > $|\overline{Br}-$ > $|\overline{I}-$



Remarque → Les halogènes ont un effet inductif attracteur mais un effet mésomère donneur.

Formes limites : • La représentation de Lewis n'est plus unique mais résulte d'une combinaison de plusieurs structures mésomères.



- Une entité chimique est d'autant plus stable qu'on peut écrire d'avantage de formes limites.

Remarque → Le C=O fait partie de la délocalisation. Il participe à la conjugaison.

O = C — C = C — C = C — C

Le C=O ne fait pas partie de la délocalisation. Il oriente la conjugaison seulement.

O = C — C — C = C — C = C

Remarque → Dans le cas d'une coexistence de 2 effets inductifs et mésomères de signes opposés

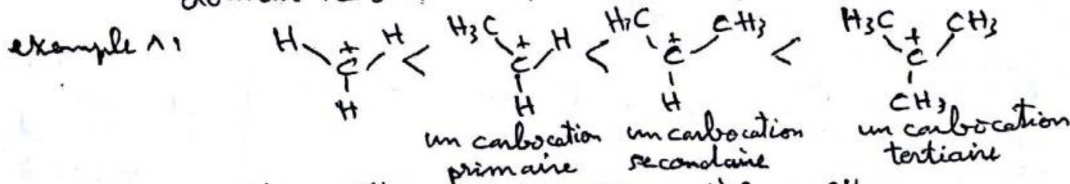
Effet mésomère > Effet inductif

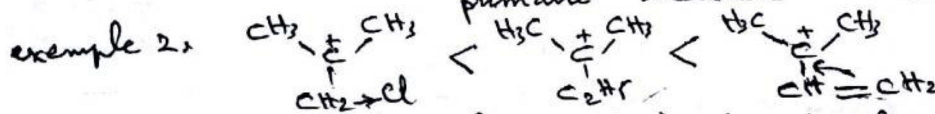
- Stabilité des carbocations :

Un carbocation est un intermédiaire réactionnelle, c'est à dire une espèce chimique peu stable qui apparait et disparait rapidement au cours d'une réaction chimique.
Il est obtenu par rupture hétérolytique (dissymétrique) d'une liaison chimique.

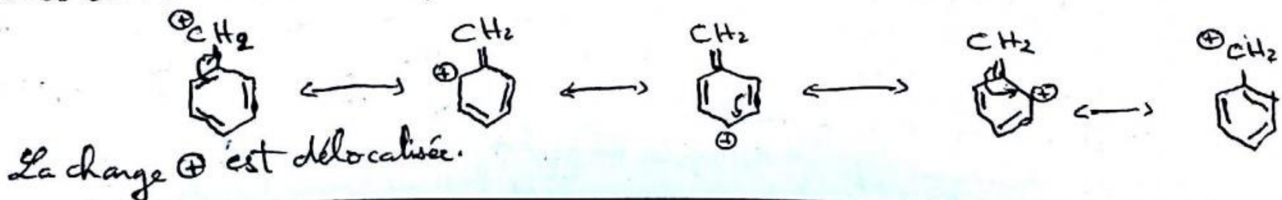


Remarque → Les carbocations sont stabilisés par des substituants ayant un effet électronique donneur +I ou +M. (-M < -I < +I < +M)





Formes limites : écriture des formes mésomères du cation benzène



La charge ⊕ est délocalisée.

Nomenclature

I/ Représentation des molécules :

1) Formule brute : $C_x H_y O_z N_t$ ex : C_2H_6

2) Forme développée : H—C(H)(H)—C(=O)—C(H)(H)—H

3) Forme semi-développée : $CH_3 - C(=O) - CH_3$

4) Formule topologique :

II/ Hydrocarbures à chaine ouverte (aliphatiques) :

1) Hydrocarbures saturés : les alcanes C_nH_{2n+2}

- Nom : préfixe correspondant au nombre de carbones de la chaine + terminaison ane

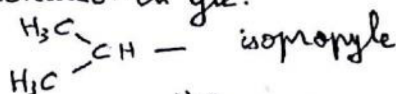
n=1 méth
n=2 éth
n=3 prop
n=4 but
n=5 pent
n=6 hex
n=7 hept
n=8 oct
n=9 non
n=10 dec
n=11 undéc
n=12 dodéc

2) Hydrocarbures saturés ramifiés :

. La ramification est un substituant (ou un radical) qui est accroché à la chaîne principale.

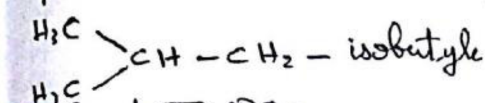
. Un radical prend une terminaison en yle.

Groupement alkyl : $-C_nH_{2n+1}$

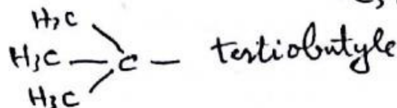


isopropyle

$-CH_3$: méthyle
$-CH_2-CH_3$ ou $-C_2H_5$: éthyle
$-C_3H_7$: $-CH_2-CH_2-CH_3$: propyle



isobutyle

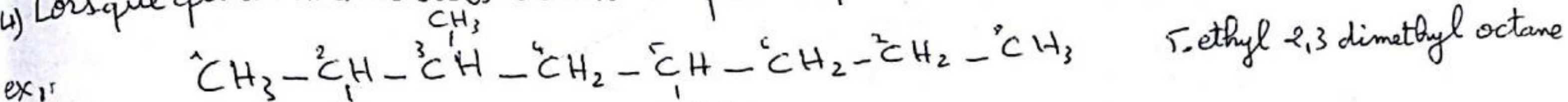


tertiobutyle

Règles de IUPC :

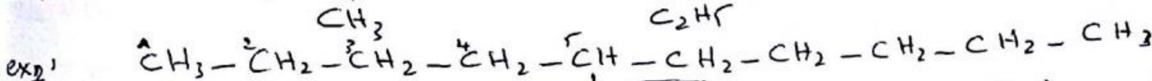
1) Repérer et nommer la chaîne la plus longue.
2) Numéroter les carbones de telle sorte que la Σ des indices et substituants soit la plus faible.
3) Écrire le nom de l'alcane en commençant par les substituants par ordre alphabétique.
4) Lorsque qu'un même substituant est présent plusieurs fois, on ajoute les préfixes (di, tri...)

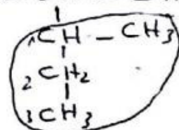
ex1 :



5 éthyl 2,3 diméthyl octane

ex2 :

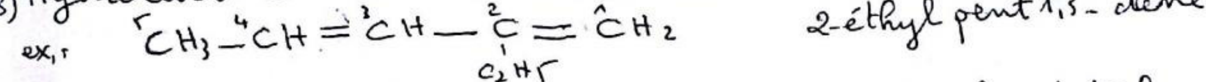




5-(1 méthyl propyl) décane

3) Hydrocarbures insaturés : * Les alcènes : C_nH_{2n}

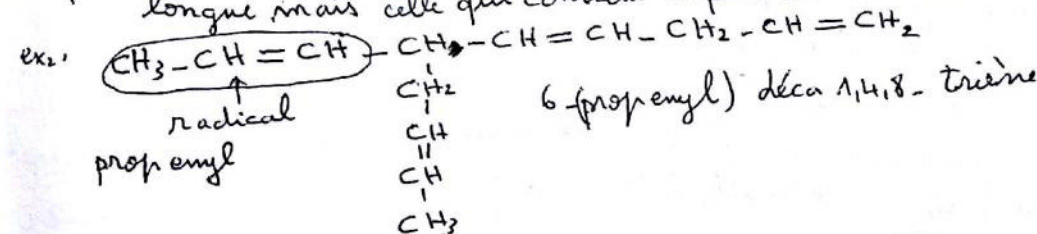
ex1 :



2-éthyl pent 1,3 - diène

Remarque → dans le cas des composés insaturés, la chaîne principale n'est plus forcément la plus longue mais celle qui contient le plus d'insaturations.

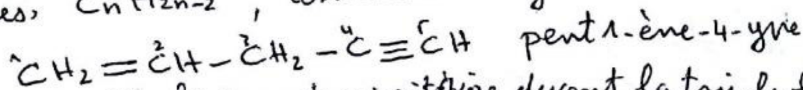
ex2 :



6 (propenyl) déca 1,4,8 - triène

* Les alcynes : C_nH_{2n-2}, terminaison → yne

$CH \equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ Pentyne



pent 1-ène-4-yne

Remarque → La double liaison est prioritaire devant la triple liaison

* Dénomination non systémique :

$CH_2=CH_2$: éthylène, $CH\equiv CH$: acéthylène, $CH_2=C=CH_2$: allène

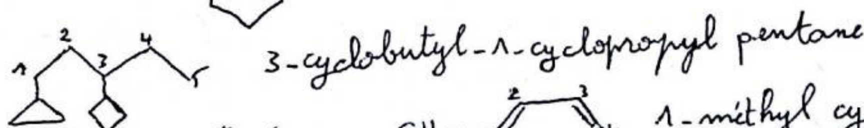
Radicaux : $CH_2=CH-$ vinyle

II) Hydrocarbures cycliques : C_nH_{2n} △ cyclopropane



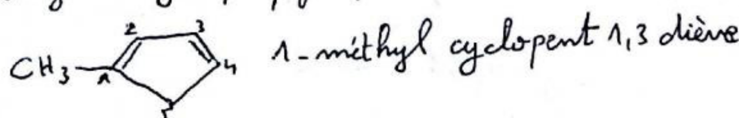
1-éthyl, 2 méthyl cyclo~~propane~~ pentane

Les radicaux : ⬡ cyclohexyl



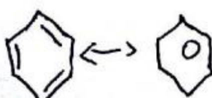
3-cyclobutyl-1-cyclopropyl pentane

* Hydrocarbures insaturés :

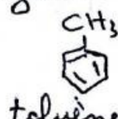


1-méthyl cyclopent 1,3 diène

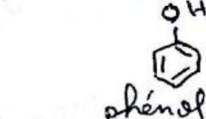
III) Hydrocarbures aromatiques :



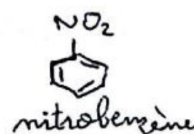
* Benzènes mono-substitués :



toluène

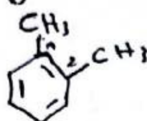


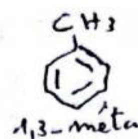
phénol

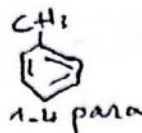


nitrobenzène

* Benzènes disubstitués







position 1-2 orthodiméthyl benzène — 1,3-méta — 1-4 para

Les radicaux :  phenyl  benzyl

V| Composés fonctionnels et polyfonctionnels :

1) Composés contenant une seule fonction ; La fonction est désignée par son suffixe

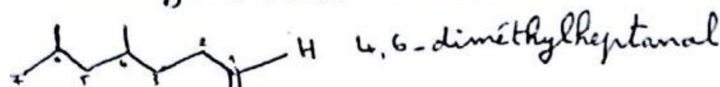
1 - Les alcools : R-OH . La terminaison : ol

exemples : ${}^{3}CH_3-{}^{2}CH(CH_3)-{}^{1}CH_2-OH$ 2-méthylpropanol

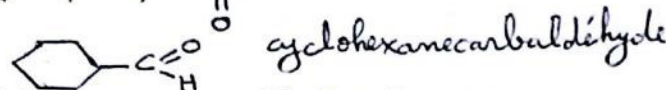
${}^{3}CH_3-{}^{2}CH(OH)-{}^{1}CH_3$ propan-2-ol

2 - Les éthers : $H_3C-CH_2-O-CH_2$ méthoxyéthane

3 - Les aldéhydes RCHO ; La terminaison : al



4,6-diméthylheptanal

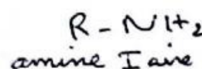


cyclohexanecarbaldéhyde

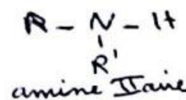
4 - Les cétones :

but-2-one

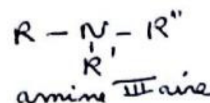
5 - Les amines ; La terminaison : amine



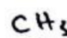
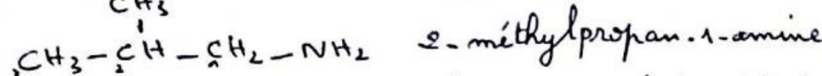
amine Iaire



amine IIaire



amine IIIaire

2-méthylpropan-1-amine

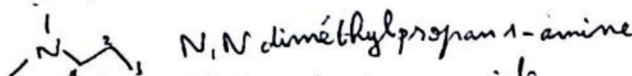
• Pour les amines IIaires et IIIaires : on ajoute N-, N,N-

$CH_3-NH-CH_2-CH_3$ N-méthyléthanamine

N,N diméthylpropan 1-amine

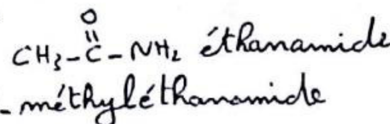
6 - Les amides : La terminaison : amide — $CH_3-C(=O)-NH_2$ éthanamide

Amides secondaires



N-méthyléthanamide

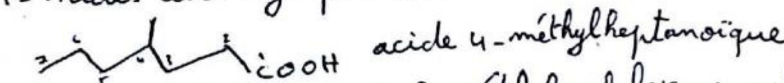
7 - Acides carboxyliques RCOOH

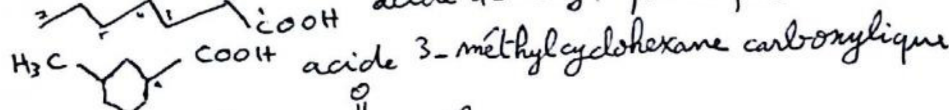


COOH acide 4-méthylheptanoïque

H_3C — COOH acide 3-méthylcyclohexane carboxylique

8 - Esters RCOOR' :

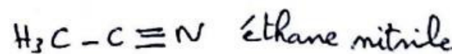




chaine principale — alcanoate d'alkyle

exemples : éthanoate de méthyle

9 - Fonction nitrile ; La terminaison : nitrile



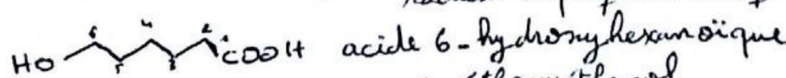
éthane nitrile

2) composés polyfonctionnels :

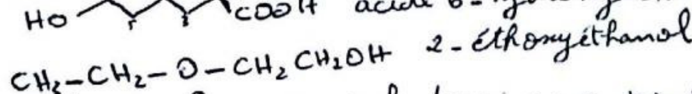
• La chaine principale sera celle qui renferme le + de groupements fonctionnels.
• fonction principale ⇒ suffixe
• fonction secondaire ⇒ préfixe

Nom du composé polyfonctionnel ; Préfixe + chaine principale + insaturations + suffixe de la fonction principale

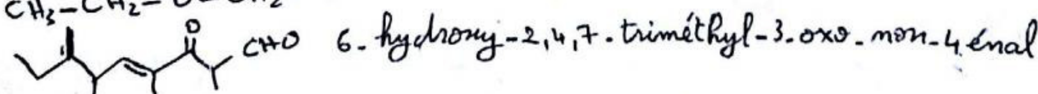
(Préfixe : radical ou préfixe de la fonction IIaire)



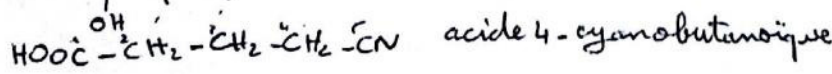
acide 6-hydroxyhexanoïque



2-éthoxyéthanol



6-hydroxy-2,4,7-triméthyl-3-oxo-non-4-énal



acide 4-cyanobutanoïque

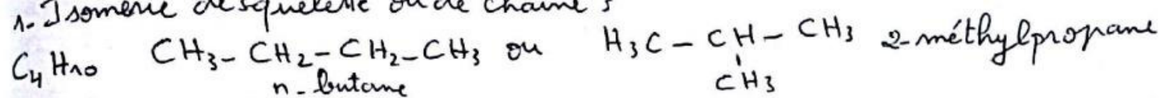
classement des fonctions par priorité :
1. Acide carboxylique
2. Ester
3. Amide
4. Nitrile
5. Aldéhyde
6. Cétone
7. Alcool
8. Amine

Stéréochimie

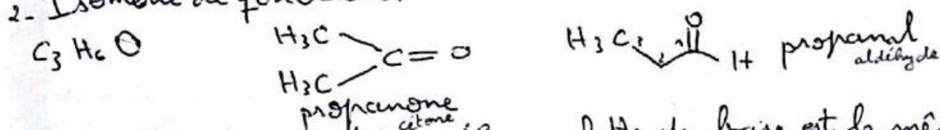
I/ Classification des isomères:
Les isomères sont des espèces chimiques de même formule brute qui diffèrent par:
- L'ordre ou la nature des liaisons (isomérie plane).
- La disposition des atomes dans l'espace (stéréoisomérie).

1) Isomérie plane ou isomérie de constitution:
On appelle isomères de constitution 2 molécules qui possèdent la même formule brute mais ont des formules développées différentes. Ils ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes

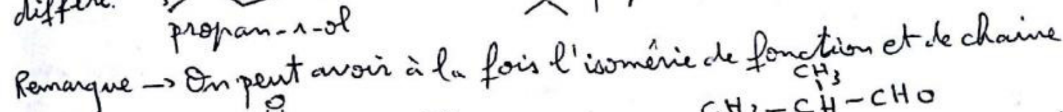
1- Isomérie de squelette ou de chaine:



2- Isomérie de fonction:

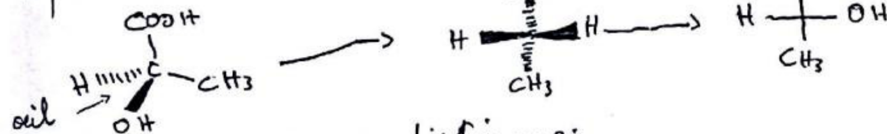


3- Isomérie de position: Le squelette de base est le même mais la position de la fonction diffère.
propan-1-ol
OH propan-2-ol



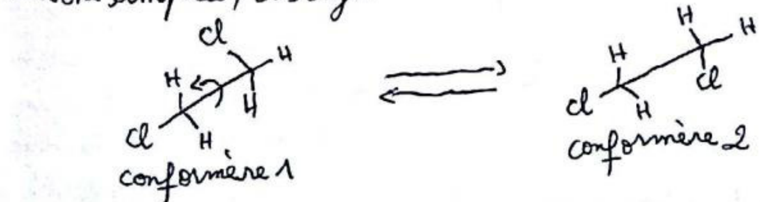
2) Stéréoisomérie,
On appelle stéréoisomères des composés de même formule développée plane mais qui diffère par la disposition des atomes dans l'espace.

Représentations spatiales des molécules:
* Représentation de Cram: liaison dans le plan de la feuille, liaison en avant, liaison en arrière
* Représentation en perspective:
* Représentation de Newman: La molécule est regardée dans l'axe de la liaison simple C_2-C_3
* Représentation de Fischer: La chaine carbonnée la plus longue est placée verticalement et numérotée avec le C le plus oxydé placé en haut et numéroté 1.

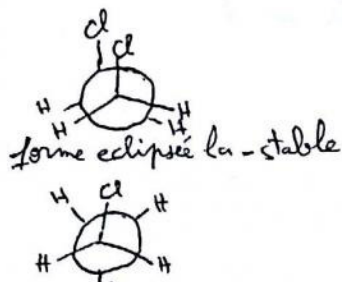


Parmi les stéréoisomères on distingue:

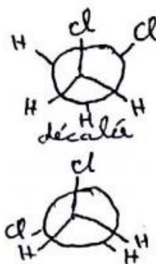
1- Stéréoisomères de conformation ou conformères: Ils se différencient par des rotation autour de liaisons simples, il s'agit d'une seule et même molécule.



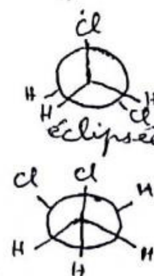
conformères non isolables
Température d'ébullition = 83°C



forme eclipsée la - stable



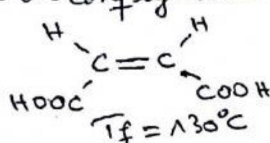
décalée



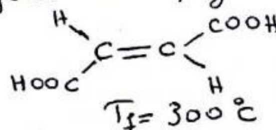
éclipsée

forme décalée la + stable
conformation ou les 2 cl sont en position anti | 1,3 et 5 sont éclipsées | 2,4 et 6 sont décalées

2- Stéréoisomères de configuration, Le passage d'une configuration à une autre nécessite la ruptu d'une liaison



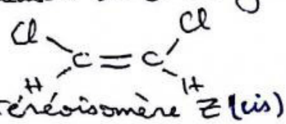
$T_f = 130°C$



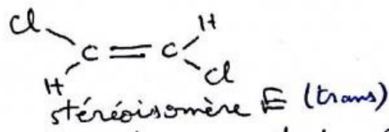
$T_f = 300°C$

Stéréoisomères configurationnels séparables

* Les stéréoisomères géométriques : La stéréoisomérie géométrique est due à la présence d'une double liaison ou d'un cycle.



stéréoisomère Z (cis)

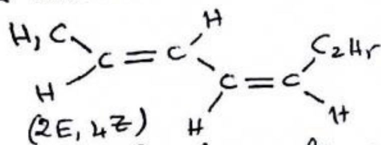


stéréoisomère E (trans)

- Si les 2 atomes ou groupe d'atomes prioritaires sont du même côté de la double liaison on a une configuration Z.
- S'ils sont de part et d'autre on a une configuration E.

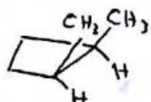
Remarques:
- Les stéréoisomères E sont généralement plus stables que les stéréoisomères Z à cause de l'encombrement stérique.
- Pour un composé contenant n doubles liaisons, le nbre maximal d'isomères de configuration géométriques est 2^n.

ex → hepta-2,4 diène $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$
n=2 donc on a au maximum 4 isomères géométriques.

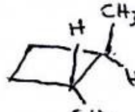


(2E, 4Z)

- Dans les molécules cycliques



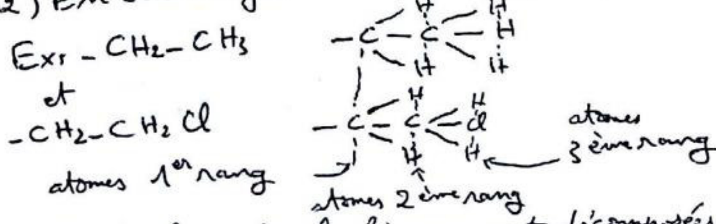
(cis)-1,2 diméthyl cyclobutane



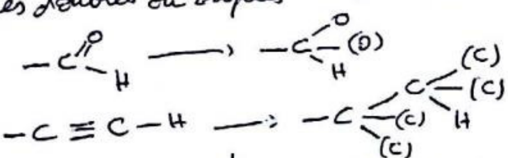
(trans)

Les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog ou règles de priorités CIP :
1) La priorité des atomes diminue avec leurs numéros atomiques Z
2) En cas d'égalité au 1er rang on passe aux atomes de rang 2 - - etc

Ex: $-CH_2-CH_3$ et $-CH_2-CH_2Cl$



3) Les doubles ou triples liaisons sont décomposées en 2 ou 3 liaisons simples.



Stéréoisomérie optique : Elle est due généralement à la présence d'un carbone asymétrique c'est à dire un carbone sp^3 portant 4 substituants différents.